

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-48787

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月3日

C 09 K 3/10
C 08 L 63/10
C 09 K 3/10

L-2115-4H
6561-4J
Z-2115-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ホットメルト型熱硬化性ボディーシーラー

⑮ 特 願 昭60-189057

⑯ 出 願 昭60(1985)8月28日

⑰ 発 明 者 川 津 幸 雄 稲沢市北麻績町沼1番5番 イイダ産業株式会社内

⑱ 出 願 人 イイダ産業株式会社 名古屋市中区新栄1丁目27番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 足 立 勉

明 細 書

1 発明の名称

ホットメルト型熱硬化性ボディーシーラー

2 特許請求の範囲

(1) ①25~35重量%のポリブタジエン変性のエポキシ樹脂、②17~23重量%のスチレン-イソブレンブロック共重合体(SIS)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)及びスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)から選ばれた少なくとも一種のスチレン系ブロック共重合体、③10~20重量%のタール系軟化剤、④1~3重量%の硬化温度が100℃以上の硬化剤及び⑤25~35重量%の無機充填剤を混合し、次いで、これをシート状に成形したことを特徴とするホットメルト型熱硬化性ボディーシーラー。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はホットメルト型熱硬化性ボディーシーラーに関するものである。

〔従来技術〕

例えば、乗用車、バスなどの製造ラインにおいて、塗装板金の接合部分を密着加工するためにボディーシーラーが使用されている。要するに、板金の継ぎ目上にボディーシーラーを担持させ、次いで、これを焼き付けることにより接合部分をシールするものである。従来のボディーシーラーは液状品のものが多いが、この場合には、接合部分の周囲にマスキングテープを貼った上で、ボディーシーラーを塗布する必要があり手間がかかるばかりか、更に、後でマスキングテープを剥す必要があり、この際に、板金上の塗装と一緒に剥離することもある。また、従来品としては、塩化ビニル樹脂系のもの、又は、ウレタン樹脂のものが知られているが、一般的に、前者のものは焼付け後のシール表面がもろく、後者のものは加熱時に発泡を起し易いと言う欠点もある。

そこで、近年、これらの欠点を改良するために、エチレン-酢酸ビニル共重合体を基材とし、これに、粘着付与剤及び可塑剤などを配合したホット

メルト型のテープ状のボディシーラーが提案されている。しかしながら、この従来のボディシーラーはテープ状であるため、上記の如き欠点がなく好ましいものであるが、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性合成樹脂を基材としているため、ボディシーラーの焼付後、再加熱するとシール部分が軟化^且び熔融し、シールの基板に対する密着性が低下すると言う欠点がある。

「発明の目的と解決手段」

本発明者等は上記実情に鑑み、焼付後の再加熱によってもシールの密着性が変わらず、しかも、焼付後のボディーシーラーの強度が高く、美観も良好なボディーシーラーを得るべく種々検討した結果、特定のエポキシ樹脂とスチレン系ブロック共重合体とをベースとして調製した熱硬化性のボディーシーラーが特に優れていることを見出し本発明を完成するに至った。

「発明の要旨」

すなわち、本発明の要旨は、①25～35重量
%のポリブタジエン変性のエポキシ樹脂、②17

ク共重合体（SEBS）から選ばれた少なくとも一種のものが挙げられる。なお、これらの成分は2種以上、併用しても差し支えない。ポリブタジエン変性のエポキシ樹脂の配合量は25～35重量%、好ましくは \sim^{22} 25重量%であり、また、スチレン系ブロック共重合体の配合量は17～23重量%、好ましくは \sim^{10} 22重量%である。これらの配合量があまり少な過ぎても、逆にあまり多過ぎても、ポディーシーラーとして適切なものを得ることは難しい。

更に本発明では上述の基材を均一に混和するための希釈剤としてタール系軟化剤を配合し、また焼付時に基材を硬化させるための硬化剤を配合するが、タール系軟化剤としては上述のエポキシ樹脂とスチレン系ブロック共重合体を均一に混和することのできるものであればよく、例えば、商品名「ホワイトタークロン」（興羽化学製）として市販されているものが代表的に使用される。この代表例について更に詳細に説明すると、この軟化剤は次のa)～e)の5成分の混合物より成る。

〜23重量%のスチレン-イソブレンブロック共重合体(SIS)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)及びスチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)から選ばれた少なくとも一種のスチレン系ブロック共重合体、③10〜20重量%のタール系軟化剤、④1〜3重量%の硬化温度が100℃以上の硬化剤及び⑤25〜35重量%の無機充填剤を混合し、次いで、これをシート状に成形したことを特徴とするホットメルト型熱硬化性ボディーシーラーに存する。

[弊明の構成]

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のホディーシーラーは基材としてポリブタジエン変性のエポキシ樹脂とスチレン系ブロック共重合体を用いるものであるが、スチレン系ブロック共重合体としては、スチレンーイソプレンブロック共重合体（ＳＩＳ）、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）及びスチレンーエチレン・ブチレンースチレンブロック共重合体（ＳＥＢ）が好ましい。

- a) 石油留分又は残油の水素化精製又は分解によって得られる潤滑油基油（タール製品）
- b) クマロン・インデン共重合物
- c) 石油樹脂（C8～10芳香族炭化水素留分重合物）
- d) 石油樹脂（C4～5炭化水素留分、C8～10芳香族炭化水素留分共重合物固体）
- e) ジ（又はトリ）エチルピフェニル

このタール系軟化剤の配合量は10～20重量%、好ましくは12～15重量%であり、この使用量あまり少ないと均一な混合物を得ることが難しく、また、あまり多いと後でシート状物を成形するのが難しくなる傾向がある。一方、硬化剤としては、常温では硬化することがなく、100℃以上の焼付時に硬化する硬化剤が用いられ、具体的には例えば、ジシアンジアミド、イミダゾール変性体、フッ化ホウ素変性体ポリアミド樹脂などが挙げられる。この硬化剤の配合量は1～3重量%、好ましくは2～2.5重量%であり、この使用量が少ないとポリマー基材の硬化が良好に行なわれ

ず、焼付時に良好なシールを得ることができず、逆に、あまり多くても効果に変わりはないので経済的でない。

更に、本発明のボディーシーラーにおいては無機充填剤を配合するものであるが、この充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、マイカなどの粉末状のものが挙げられる。充填剤の配合量は25～45重量%、好ましくは30～35重量%である。この配合量は前記範囲内にて適度なシート状のボディーシーラーが得られるものである。

本発明では上述した所定の各成分を均一混合し、これを例えば、テープ状などのシート状物を成形するが、本発明では本発明の効果を損わない範囲でその他の成分を少量、加えて差し支えない。シート状物の厚さはその使用目的に応じて多少、異なるが、通常1～4mm程度である。

本発明のボディーシーラーを使用するに当っては、例えば、塗装板金の継ぎ目部分に本発明のシート状のボディーシーラーを貼着した後、常法に

従って、これを例えば、110～200℃の温度で10～60分程度、加熱処理することにより、ボディーシーラーを完全に塗装板金上に焼付けることができる。

[発明の効果]

本発明によれば、特定組成の熱硬化性のボディーシーラーであるため、焼付けにより塗装板金の継ぎ目部を良好に密封することができる。また、焼付け後においても、外部加熱によりシール部が軟化乃至溶解することなく、シールの信頼性は変化はないものである。更に、本発明ではシール部の基板に対する密着性に優れ、耐剥離性及びせん断強度も高く、しかも、外観も美しいと言う効果を有する。そのため、シール部分からの水浸透が防止され、防錆効果も高いものである。

[実施例]

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記述に限定されるものではない。なお、実施例中、「部」とあるのは「重量部」を示す。

実施例1

ポリブタジエン変性のエポキシ樹脂（日本ソーダ製）25部、スチレンーイソブレンブロック共重合体（日本合成ゴム製）20部、タール系軟化剤（興羽化学製、商品名：ホワイトタクロン）15部、ポリアミド樹脂5部及び炭酸カルシウム粉末35部を均一混合し、次いで、この混合物を用いて厚さ3mm、幅45mmのテープ状物に成形し本発明のボディーシーラーを製造した。

このようにして得たテープ状ボディーシーラーをテスト用塗装板金の継ぎ目上に貼着し、この板金を第1表に示す条件下で焼付け処理した場合に、得られる各シール部の物性値を測定し、第1表に示す結果を得た。

なお、これらのテストにより得られたシール部はボディーシーラーが良好に塗装板金上に密着し、外観上も美しいものであった。

第1表

No.	焼付け条件		剥離強さ (kg/25mm)	せん断強さ (kg/cm ²)
	温度 (℃)	時間 (分)		
1	110	40	8.0	14.5
2	120	40	14.0	20.3
3	140	40	17.0	24.0

(注) 実施例での測定方法

① 剥離強さ (kg/25mm)

JIS, K. 6854 接着剤の
剥離接着強さ試験方法による。

試験片

JIS, G. 3141 SPCC

みがき鋼 (t² = 1.6mm) 使用

② せん断強さ (kg/cm²)

JIS, K. 6850 接着剤の

引張り線断接着強さ試験方法による。

試験片

JIS, G. 3141 SPCC

特開昭62-48787(4)

みがき鋼 ($t = 1.6 \text{ mm}$) 使用

代理人 弁理士 定立 勉

(11) Japan Patent Laid-open Publication No. S62(1987)-48787

(43) Publication date: March 3, 1987

(54) Title of Invention: HOT MELT-TYPE THERMALLY HARDENABLE
BODY SEALER

(21) Patent Application No. S60-189057

(22) Application Date: August 28, 1985

(72) Inventor: Yukio Kawatsu

(74) Applicant: Iida Industry Co., Ltd.

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

HOT MELT-TYPE THERMALLY HARDENABLE BODY SEALER

2. Claims

[1] A hot melt-type thermally hardenable body sealer, obtained by mixing (1) from 25 to 35% by weight of polybutadiene-modified epoxy resin, (2) from 17 to 23% by weight of at least one styrene-based block copolymer selected from styrene-isoprene block copolymers (SIS), styrene-butadiene-styrene block copolymers (SBS), and styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers (SEBS), (3) from 10 to 20% by weight of a tar-type softening agent, (4) from 1 to 3% by weight of a hardening agent having a hardening temperature of 100°C or higher, and (5) from 25 to 35% by weight of an inorganic filler, and then molding this mixture into a sheet form.

3. Detailed Description of the Invention

[Field of Industrial Application]

The present invention relates to hot melt-type thermally hardenable body sealers.

[Prior Art]

For example, in production lines of passenger cars, buses, and the like, a body sealer is used for the purpose of firmly connecting jointing portions of painted metal sheets. Briefly speaking, body sealer is placed on a seam between metal sheets and then it is baked and thereby the jointing portion is sealed. Many of the conventional body sealers are liquid, and in such cases, a body sealer should be applied after a masking tape is stuck around a jointing portion. This procedure will take time and results in necessity to peel the masking tape away thereafter. During this operation, the paint on the metal sheets may be removed together. Some vinyl chloride resin-based or urethane resin-based body sealers are conventionally known, but the former has a drawback that the sealing surface after baking is brittle, whereas the latter has a drawback that foaming easily occurs during heating.

Under such circumstances, in order to improve such drawbacks, hot melt-type tape-form body sealers which have a base material made of an ethylene-vinyl acetate copolymer containing a tackifier, a plasticizer and the like have been recently proposed. Although such conventional body sealers are favorable because of lack of the aforementioned drawbacks due to the fact that they are in a tape form, they have another drawback that since they

have a base material of thermoplastic synthetic resin such as an ethylene-vinyl acetate copolymer, a sealing portion is softened and melted and thus the adhesion of the seal to a substrate is deteriorated when a body sealer is re-heated after baking.

[Purpose of the Present Invention and Solving Means therefor]

In light of the aforementioned situation, the inventors made many investigations in order to obtain a body sealer such that seal adhesion does not change even when the body sealer is re-heated after baking, that the body sealer exerts high strength after baking, and that the body sealer shows good appearance. As a result, they had found that a thermally hardenable body sealer prepared by using specific epoxy resin and styrene-based block copolymer as a base is particularly excellent. Thus, they accomplished the present invention.

[Gist of the Invention]

That is, the gist of the present invention lies in a hot melt-type thermally hardenable body sealer, obtained by mixing (1) from 25 to 35% by weight of polybutadiene-modified epoxy resin, (2) from 17 to 23% by weight of at least one styrene-based block copolymer selected from styrene-isoprene block copolymers (SIS), styrene-butadiene-styrene block copolymers (SBS), and styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers (SEBS), (3) from 10 to 20% by weight of a tar-type softening agent, (4) from 1 to 3% by weight of a curing agent having a curing temperature of 100°C or higher, and (5) from 25 to 35% by weight of an inorganic filler, and then molding this mixture into a sheet form.

[Constitution of the Invention]

The invention is described in detail below.

The body sealer of the present invention uses a polybutadiene-modified epoxy resin and a styrene-based block copolymer as a base material. Examples of the styrene-based block copolymer include at least one selected from styrene-isoprene block copolymers (SIS), styrene-butadiene-styrene block copolymers (SBS), and styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymers (SEBS). Two or more of these components may be used in combination. The amount of the polybutadiene-modified epoxy resin incorporated is from 25 to 35% by weight, and preferably from 22 to 25% by weight. The amount of the styrene-based block copolymer incorporated is from 17 to 23% by weight, and preferably from 10 to 22% by weight. When these components are incorporated in too small amounts or too large amounts, it is difficult to obtain a product suitable as a body sealer.

Further in the present invention, a tar-type softening agent is incorporated as a diluent for uniformly mixing the aforementioned base materials, and a hardening agent is incorporated for hardening the base materials at the time of baking. The tar-type softening agent may be any one which can mix the aforementioned epoxy resin and the styrene-based block copolymer together uniformly. For example, a product commercially available under the trade name "White Tarcron" (produced by Kureha Corp.) is representatively used. The following is a detailed explanation on this representative example. This softening agent is composed of a mixture of the following five ingredients a) through e):

a) lubricant base oil (tar product) produced by hydrogenation refining or

- decomposition of petroleum fraction or bottom oil,
- b) coumarone-indene copolymers,
 - c) petroleum resin (C8-10 aromatic hydrocarbon fraction polymers),
 - d) petroleum resin (solid of copolymers of C4-5 hydrocarbon fractions and C8-10 aromatic hydrocarbon fractions), and
 - e) di- (or tri-)ethyl biphenyl.

The amount of the tar-type softening agent incorporated is from 10 to 20% by weight, and preferably from 12 to 15% by weight. When the amount of this softening agent used is too small, it is difficult to obtain a uniform mixture. When this agent is use too much, it tends to be difficult to mold a sheet-like material later. On the other hand, as the hardening agent, a hardening agent is used which does not harden at normal temperature but hardens through baking at temperatures of 100°C or higher. Specific examples thereof include dicyanediarnide, modified imidazole and boron fluoride-modified polyamide resin. The amount of the hardening agent incorporated is from 1 to 3% by weight, and preferably from 2 to 2.5% by weight. When the hardening agent is used in too small amount, a polymer base material does not harden well and therefore no satisfactory seal is obtained at the time of baking. Conversely, use of too large amount of the hardening agent is not economical because this will not result in improvement in effect.

Further in the body sealer of the present invention, an inorganic filler is incorporated. Examples of such an inorganic filler include powdery ones such as calcium carbonate, silica and mica. The amount of the filler incorporated is from 25 to 45% by weight, and preferably from 30 to 35% by

weight. When the incorporation amount is within such ranges, body sealers in a proper sheet form can be obtained.

In the present invention, the predetermined ingredients mentioned above are mixed uniformly and then the mixture is molded into a material with a sheet form like a tape form. In the present invention, other ingredients may be added in small amounts unless the effects of the present invention are affected. The thickness of the sheet-form material somewhat varies depending on its application, but it is typically from about 1 mm to about 4 mm.

In use of a body sealer of the present invention, for example, a sheet-form body sealer of the present invention is stuck to a jointing portion of painted metal sheets, and then it is subjected to heating treatment, for example, at a temperature of from 110 to 200°C for about 10 to 60 minutes according to an ordinary method. Thus, the body sealer can be baked completely to the painted metal sheets.

[Effect of the Invention]

By use of the present invention, it is possible to highly seal a jointing portion between painted metal sheets by baking because the body sealer is thermally hardenable one with a specific composition. Moreover, the sealing portion is not softened or melted by external heating and the reliability of the seal does not change even after baking. Further, in the present invention, the sealing portion to a substrate exerts excellent adhesion as well as high peeling resistance and high shear strength. In addition, there is an effect that the sealing portion has beautiful appearance. For this reason, water is prevented from penetrating from the sealed portion

and therefore a high rust resistance is obtained.

[Examples]

The present invention will be described below in more detail by means of Examples. It, however, should be construed not to be limited to the description of the following Examples unless it goes beyond its gist. In the Examples, "part(s)" means "part(s) by weight."

Example 1

Twenty-five parts of polybutadiene-modified epoxy resin (produced by Nippon Soda Co., Ltd.), 20 parts of styrene-isoprene block copolymer (produced by JSR Corp.), 15 parts of tar type softening agent (produced by Kureha Corp., commercial name: White Tarcron), 5 parts of polyamide resin and 35 parts of calcium carbonate powder were mixed uniformly. Then, by use of this mixture, a body sealer of the present invention is produced by molding the mixture into a tape-form material with a thickness of 3 mm and a width of 45 mm.

The thus-obtained tape-form body sealer was stuck on jointing portions of painted metal sheets for test and the metal sheets were subjected to baking treatment under the conditions shown in Table 1. Then, the resulting sealing portions were measured for their physical property values, and the results shown in Table 1 were obtained.

In the sealing portions obtained in these tests, the body sealer stuck highly firmly to the painted metal sheets and exhibited beautiful appearance.

Table 1

No.	Baking conditions		Peel strength (kg/25 mm)	Shear strength (kg/cm ²)
	Temperature (°C)	Time (min)		
1	110	40	8.0	14.5
2	120	40	14.0	20.3
3	140	40	17.0	24.0

(Note) Measuring methods in Examples

(1) Peel strength (kg/25 mm)

Peel strength was measured according to JIS K6854 “Testing method for peel adhesion strength of adhesives.”

Test piece

JIS G3141 SPCC

Ground steel ($t^2 = 1.6$ mm) was used.

(2) Shear strength (kg/cm²)

Shear strength was measured according to JIS K6850 “Testing method for tensile shear adhesion strength of adhesives.”

Test piece

JIS G3141 SPCC

Ground steel ($t^2 = 1.6$ mm) was used.